(9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



⑤ Int. Cl.6: **C 08 G** 

**C 08 G 69/48**B 01 D 15/08

B 01 D 15/08 C 12 N 11/08 C 08 F 283/04 C 08 J 5/00 // (C08F 283/04, 220:06,220:26,220:36, 220:38,220:34)



DEUTSCHES PATENTAMT

21) Aktenzeichen:

196 24 813.2

2 Anmeldetag:

21. 6.96

(43) Offenlegungstag:

2. 1.98

(71) Anmelder:

(61) Zusatz zu:

195 01 726.9

② Erfinder:

Müller, Egbert, Dipl.-Chem. Dr., 64390 Erzhausen, DE

Polymerisationsfähige Derivate von Polyamiden

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Gogenstand der Erfindung sind mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisierte Polyamide erhältlich durch Umsetzung des Polyamids mit einer Diaminoverbindung und der anschließenden Umsetzung mit einer Verbindung, die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen Oxiranring enthält, oder erhältlich durch Umsetzung des Polyamids mit einer ungesättigten Aminoverbindung. Diese derivatisierten Polyamide können zu polymermodifizierten Basispolymeren (Block- und/oder Pfropfpolymerisaten) mit verbesserten Eigenschaften umgesetzt werden.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft polymerisationsfähige Derivate von Polyamiden sowie Verfahren zur Polymerisation auf derartig derivatisierten Polyamiden und schließlich nach diesen Verfahren hergestellte Polymerisate und Formkörper.

Aus der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 195 01 726.9 sind polymerisationsfähige Derivate von Polyamiden, sowie Verfahren zur Polymerisation auf derartig derivatisierten Polyamiden bekannt. Es hat sich herausgestellt, daß bei der in DE 195 01 726.9 offenbarten Methode zur Derivatisierung von Polyamiden nur freie Aminogruppen des Basispolymers reagieren. Derivatisiert man ein Basispolymer, das wie die üblichen Polyamide (z. B. NYLON® 66) nur endständige Aminogruppen enthält, so entsteht bei der anschließenden Polymerisation von Monomeren ein Blockpolymer.

Die bei dem in DE 195 01 726.9 offenbarten Verfahren erhältlichen derivatisierten Polyamide sind folglich bezüglich der Anzahl der polymerisationsfähigen Gruppierungen eingeschränkt, da die ebenfalls in Polyamiden vorkommenden freien Carboxylgruppen nach diesem Verfahren nicht derivatisiert werden können.

Es besteht also die Aufgabe, die freien Carboxylgruppen von Polyamiden zu derivatisierten, so daß diese ebenfalls als Ansatzpunkte für eine Polymerisation zur Verfügung stehen.

Gegenstand der Erfindung sind mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisierte Polyamide erhältlich durch Umsetzung des Polyamides mit erstens einer Diaminoverbindung und anschließend mit einer Verbindung, die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen Oxiranring enthält. Als Diaminoverbindungen sind α,ω-Diaminoalkane, wie zum Beispiel 1,2-Ethylendiamin oder 1,6-Diaminohexan bevorzugt. Verbindungen der Formel I sind als Verbindungen, die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen Oxiranring enthalten, bevorzugt:

$$CR^{1}R^{2} = CR^{3}$$

$$O = C - O - (CH_{2})_{n} - CH - CH - R^{4}$$

Darin bedeuten

15

25

30

45

50

R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H oder CH3,

R<sup>4</sup> H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen und n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisierte Polyamide erhältlich durch Umsetzung des Polyamides mit einer ungesättigten Aminoverbindung.

Gegenstand der Erfindung sind auch polymermodifizierte Materialien erhältlich durch Polymerisation von Monomeren auf ein erfindungsgemäß mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisiertes Polyamid als Basispolymer. Besonders bevorzugt sind Polymere, die Monomereinheiten der Formel II, III, IV oder V enthalten:

$$-[CR^1R^2 - CR^3]$$
-
 $O = C - O - (CH_2)_n - CH - CH - R^4$ 

In Formel II bedeuten:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,

R<sup>4</sup> H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen und n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5.

-[
$$CR^1R^2 - CR^3$$
]-
60 | III
$$O = C - N R^5R^6$$

In Formel III bedeuten:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>, R<sup>5</sup> H, mit —COOH, mit —SO<sub>3</sub>H oder mit —NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Alkyl mit 1—5 C-Atomen oder mit —COOH, —SO<sub>3</sub>H oder mit —NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Aryl mit 6—12 C-Atomen, R<sup>6</sup> mit —COOH, mit —SO<sub>3</sub>H oder mit —NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Alkyl mit 1—5 C-Atomen oder mit —COOH,



-SO<sub>3</sub>H oder mit -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Aryl mit 6-12 C-Atomen, wobei R5 und R6 so abgestimmt sind, daß entweder beide Reste sauer oder basisch oder einer der Reste neutral ist, und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen.

15

20

30

40

45

55

In Formel IV bedeuten:

R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H oder CH3,

R<sup>4</sup> H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen, n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5,

ein Rest X einen Separationseffektor, sowie der andere Rest X OH.

Der Separationseffektor kann insbesondere eine der folgenden Bedeutungen aufweisen:

a) eine ionische Gruppe, ausgewählt aus -PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> oder -N+R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, worin R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen und

 $R^9$  Alkyl mit 1-5 C-Atomen mit der Maßgabe, daß, wenn  $X = -N + R^7 R^8 R^9$ ,  $R^7$  und  $R^8$  nicht H sein können.

b) eine hydrophobe Gruppierung  $-OR^{10}$  oder  $-NHR^{10}$ , wobei  $R^{10}$   $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_6-C_{25}$ -Aryl,  $C_7-C_{25}$ -Alkylaryl oder  $C_7-C_{25}$ -Arylalkyl bedeuten, und wobei diese Reste auch mit Nitril oder  $C_1-C_5$ -Alkoxy derivatisiert sein können, und wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH2-Gruppen durch NH oder O oder auch eine oder mehrere CH Gruppen durch N ersetzt sein können;

c) eine Metallchelat-Gruppierung;

d) ein thiophiler Rest.

Thiophile Reste sind beispielsweise in EP 0 165 912 offenbart.

$$-[CR^{1}R^{2} - CR^{3}] - | O = C - O - (CH_{2})_{n} - CH - CH - R^{4}$$

$$Y Y$$

In Formel V bedeuten: R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H oder CH3, R<sup>4</sup> H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen, n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5, ein Rest Y einen Rest der Formel VI und der andere Rest YOH

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1-5 C-Atomen.

Insbesondere die polymermodifizierten Materialien, die Monomereinheiten der Formel II oder V enthalten, können für die Herstellung von Affinitätsträgern oder zur Immobilisierung von Enzymen verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Affinitätsträger und immobilisierte Enzyme herstellbar aus einem

erfindungsgemäßen polymermodifiziertem Material.

Es sind poröse und unporöse Formkörper aus Polyamiden bekannt; dazu gehören beispielsweise Membranen, 60 Schwämme, Schläuche und Hohlfasermembranen. Gegenstand der Erfindung sind somit auch derartige Formkörper, die im wesentlichen aus einem erfindungsgemäßen polymermodifiziertem Material bestehen, und die zusätzlich auch Affinitätsliganden oder immobilierte Enzyme enthalten können.

Erfindungsgemäß werden bei dem ersten Reaktionsschritt ungesättigte Reste in das Polyamid eingeführt. Dazu können neben der aus DE 195 01 726.9 bekannten Reaktionsfolge ebenfalls die im weiteren offenbarten 65 Reaktionsfolgen dienen. Als Basispolymer geeignete Polyamide sind dem Fachmann bekannt und sind auch kommerziell erhältlich. Dazu gehören z. B. die unter dem Handelsnamen NYLON® bekannten Polymere, z. B. NYLON® 66 und NYLON® 6. Für die Verwendung in der vorliegenden Anmeldung ist insbesondere NYLON® 6

geeignet. Enthält das Polyamid neben den Aminogruppen auch Carboxylgruppen, so ist das in dieser Anmeldung offenbarte Verfahren geeignet, die Dichte der derivatisierten Gruppen zu erhöhen. Poröse oder unporöse Formkörper bestehend aus derartigen Polyamiden sind ebenfalls bekannt und auch kommerziell erhältlich; dazu gehören beispielsweise perlförmige Formkörper, Membranen, Schläuche, Hohlfasermembranen, Schwämme.

Das Polyamid, dessen freie Carboxylgruppen derivatisiert werden sollen, wird entweder zunächst mit einer Diaminoverbindung und anschließend mit einer Verbindung, die neben einer ungesättigten C=C-Gruppe auch einen Oxiranring enthält, oder aber mit einer ungesättigten Aminoverbindung umgesetzt. Die Umsetzung mit der Diamino- oder der ungesättigten Aminoverbindung erfolgt nach bekannten Verfahren, bei denen die Bindung durch wasserabspaltende Mittel hergestellt wird, oder bei denen einer der Reaktionspartner in aktivierter Form vorliegt beispielsweise wird die Reaktion unter Verwendung von Carbodiimiden oder durch Aktivierung der Carboxylgruppen als Säureazid ausgeführt. Bevorzugt ist dabei die Umsetzung mit wasserlöslichen Carbodiimiden, wie z. B. 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid (EDC), in wäßrigem oder organischwäßrigen Lösungen, die bevorzugt gepuffert sind. Als Puffersubstanzen werden Natriumacetat oder Morpholinethansulfonsäure bevorzugt. Bei derartigen Reaktionen beträgt der pH üblicherweise zwischen 4 und 6. Soweit anschließend eine Umsetzung mit einer Verbindung, die neben einer ungesättigten C=C-Gruppe auch einen Oxiranring enthält, erfolgt, wird auf die Offenbarung von DE 195 01 726.9 verwiesen. Dort werden bevorzugte Verbindungen dieser Art offenbart.

Die üblicherweise verwendeten Polyamide, wie z. B. NYLON® 66 oder NYLON® 6 enthalten nur endständige freie Carboxyl- und/oder Aminogruppen. In diesem Fall entsteht bei der Polymerisation mit Monomeren auf das derivatisierte Basispolymer ein Blockpolymerisat. Falls das Basispolymer neben den endständigen freien Carboxyl- und/oder Aminogruppen noch seitenständige freie Carboxyl- und/oder Aminogruppen enthält, so entstehen zusätzlich seitenständige polymerisierbare Gruppen. Bei einer anschließenden Polymerisation findet dann zusätzlich zur Bildung des Blockpolymers eine Pfropfung statt. Block- und Pfropfpolymerisate werden zusammengefaßt erfindungsgemäß als polymermodifizierte Basispolymere oder polymermodifizierte Materialien bezeichnet.

Für die erstgenannte Verfahrensvariante, in der zunächst eine Umsetzung mit Diaminoverbindungen erfolgt, werden dem Fachmann bekannte Diaminoverbindungen eingesetzt. Bevorzugt sind Diaminoalkylverbindungen, insbesondere α,ω-Diaminoalkane, wie zum Beispiel 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan oder 1,6-Diaminohexan. Für die zweite Verfahrensvariante werden dem Fachmann bekannte ungesättigte Aminoverbindungen eingesetzt. Bevorzugt sind Aminoderivate von Alkenen, wie zum Beispiel Allylamin.

Durch die Umsetzung des Polyamids, wie sie in der vorliegenden Anmeldung offenbart wird, werden ähnlich wie in DE 195 01 726.9 auf sehr schonende Weise ungesättigte C=C-Gruppen in das Polyamid eingeführt.

An diese Gruppen können weitere Monomere nach allgemein bekannten Verfahren polymerisiert werden, wobei ein erfindungsgemäßes polymermodifiziertes Basispolymer entsteht. Die Auswahl dieser Monomeren richtet sich nach dem vorgesehenen Verwendungszweck der derivatisierten Membran:

a) Aus DE 38 11 042 sind unter anderem Monomere bekannt, die zur Herstellung von Ionenaustauschern geeignet sind; dazu gehören beispielsweise Acrylsäure, N-(Sulfoethyl)-acrylamid, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, N,N-Dimethylaminoethyl-acrylamid, N,N-Diethylaminoethyl-acrylamid, sowie Trimethylammoniumethyl-acrylamid.

Andere in dieser Druckschrift genannte Monomere erlauben die Bindung von Affinitätsliganden oder von Enzymen, oder eignen sich für reversed phase Chromatographie: dazu gehören beispielsweise Acrylsäure, Acrylamid, Allylamin oder Acrylnitril.

b) Aus DE 43 10 964 sind Monomere bekannt, die einen Oxiranring, einen Azlactonring oder eine Gruppierung enthalten, die in einen Azlactonring umgesetzt werden kann. Polymere, die derartige Monomere enthalten, sind besonders gut für die Bindung von Affinitätsliganden oder von Enzymen geeignet. Affinitätsliganden sind beispielhaft in DE 43 10 964 offenbart.

Weiterhin können die Epoxidgruppen in derartigen Polymeren in vorteilhafter Weise weiter umgesetzt werden, wodurch Ionenaustauscher, thiophile Sorbentien oder Sorbentien für die Metallchelat- oder die hydrophobe Chromatographie bereitgestellt werden. Dabei werden beispielsweise Phosphorsäure, Diethylamin, Trimethylamin, schweflige Säure oder auch Komplexbildner wie Iminodiessigsäure an den Oxiranring addiert.

Die Herstellung von thiophilen Sorbentien und von Sorbenzien für die Metallchelatchromatographie ist in DE 43 10 964 offenbart.

In DE 43 33 674 und in DE 43 33 821 sind derartige Umsetzungen, mit derer Hilfe Ionenaustauscher bereitgestellt werden können, offenbart.

In DE 43 23 913 werden Sorbenzien für die hydrophobe Interaktionschromatographie beschrieben.

Erfindungsgemäß werden die Gruppen, die nach den oben genannten Verfahren in den chromatographischen Träger eingeführt werden, und die für die Trennung der Analyte wesentlich sind, zusammenfassend als Separationseffektoren bezeichnet.

Einzelheiten der Herstellung der verschiedenen Sorbenzien und deren Verwendung können den oben genannten Druckschriften entnommen werden; die diesbezügliche Offenbarung dieser Druckschriften ist durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeführt.

Die verschiedenen Gruppierungen, die die Trennung der Analyte bewerkstelligen, werden erfindungsgemäß als Separationseffektoren zusammengefaßt. Beispiele können den obigen Druckschriften entnommen werden. Die Reaktion, bei der weitere Monomere auf das erfindungsgemäß derivatisierte Polyamid aufpolymerisiert

40

45

50

werden, kann wie in DE 195 01 726.9 offenbart ausgeführt werden. Entsprechend können die erfindungsgemäß derivatisierten und polymermodifizierten Membranen, die an den aufpolymerisierten Ketten Separationseffektoren enthalten, für Stofftrennungen in ähnlicher Weise eingesetzt werden, wie es beispielsweise für partikuläre Sorbenzien mit ähnlichen Separationseffektoren üblich ist. Bezüglich dieser Verwendungsmöglichkeiten wird auf DE 195 01 726.9 verwiesen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern; sie stellen keine Einschränkung des Erfindungsgegenstandes dar.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung in weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeine Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Insbesondere bezüglich der Herstellung und Verwendung von polymermodifizierten Polyamid-Derivaten wird auf die in DE 195 01 726 und PCT/EP96/00 077 offenbarten Beispiele verwiesen.

### Beispiele

15

20

35

45

55

65

Im folgenden wird unter Raumtemperatur eine Temperatur zwischen 15 und 30°C verstanden.

## Beispiel 1

# Reaktion eines Polyamids mit Ethylendiamin

Zur Durchführung der Synthese wird ein Polyamidhohlfaserbündel aus Polyamid 6 in eine 300-10 mm Chromatographiesäule SUPERFORMANCE® (Fa. E. Merck) gepackt. An diese Säule wird eine inerte Pumpe angeschlossen. Für die Umsetzung werden 10 Mol Ethylendiamin und 0,2 Mol EDC in 200 ml 0,1 M Natriumacetatpuffer (pH 4,7) gelöst und mit hoher Geschwindigkeit (5 ml/min) bei Raumtemperatur 5 Stunden im Kreis gepumpt. Anschließend wird die derivatisierte Membran 1 M Phosphatpuffer pH 7 und mit Wasser neutral gewaschen.

Das Ausgangsmaterial weist einen Gehalt an Aminogruppen von 1,2 µmol/g auf; nach der Reaktion beträgt der Gehalt an Aminogruppen von 12,3 µmol/g.

In die derartig aminoderivatisierte Membran kann nach den in DE 195 01 726.9 offenbarten Verfahren 30 C=C-Bindungen eingeführt werden.

### Beispiel 2

# Einführung von C=C-Bindungen in ein aminoderivatisiertes Polyamid

10 g Glycidylmethacrylat werden in 200 ml wäßrigem Dimethylformamid (50 Volumen-%) gelöst. In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wird die nach Beispiel 1 aminoderivatisierte Membran mit der Lösung aus Glycidylmethacrylat behandelt (zwei Stunden bei 60°C). Anschließend wird die derivatisierte Hohlfasermembran mit Wasser gespült.

Aus der derartig derivatisierten Membran, die C=C-Bindungen enthält, können nach den in DE 195 01 726.9 offenbarten Verfahren Blockpolymere hergestellt werden.

# Beispiel 3

### Einführung von C=C-Bindungen in ein Polyamid (Reaktion mit Allylamin)

Zur Durchführung der Synthese wird ein Polyamidhohlfaserbündel aus Polyamid 6 in eine 300-10 mm Chromatographiesäule SUPERFORMANCE® (Fa. E. Merck) gepackt. An diese Säule wird eine inerte Pumpe angeschlossen. Für die Umsetzung werden 10 Mol Allylamin und 0,2 Mol EDC in 200 ml 0,1 M Natriumacetatpuffer (pH 4,7) gelöst und mit hoher Geschwindigkeit (5 ml/min) bei Raumtemperatur 5 Stunden im Kreis gepumpt. Anschließend wird die derivatisierte Membran 1 M Phosphatpuffer pH 7 und mit Wasser neutral gewaschen.

Aus der derartig derivatisierten Membran, die C=C-Bindungen enthält, können nach den in DE 195 01 726.9 offenbarten Verfahren Blockpolymere hergestellt werden.

#### Beispiel 4

## Blockpolymerisat mit Monomereinheiten aus Glycidylmethacrylat

Die nach Beispiel 2 derivatisierte Hohlfasermembran wird in der dort beschriebenen Apparatur mit zunächst mit Aceton, dann mit Toluol (jeweils 200 ml) gespült. Anschließend wird eine Lösung von 20 g Glycidylmethacrylat und 1 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 200 ml Toluol bei 80°C eine Stunde umgepumpt. Die derivatisierte Hohlfasermembran wird anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

#### Beispiel 5

#### Blockpolymerisat mit Monomereinheiten aus Glycidylmethacrylat

Die nach Beispiel 3 derivatisierte Hohlfasermembran wird in der dort beschriebenen Apparatur mit zunächst mit Aceton, dann mit Toluol (jeweils 200 ml) gespült. Anschließend wird eine Lösung von 20 g Glycidylmethacrylat und 1 g Azoisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) in 200 ml Toluol bei 80°C eine Stunde umgepumpt. Die derivatisierte Hohlfasermembran wird anschließend mit Toluol und Aceton gespült.

### Patentansprüche

- 1. Mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisiertes Polymer erhältlich durch Umsetzung eines Polyamides mit einer Diaminoverbindung und anschließend mit einer Verbindung, die sowohl eine polymerisierbare Doppelbindung als auch einen Oxiranring enthält, oder durch Umsetzung eines Polyamides mit einem ungesättigten Amin.
- 2. Polymermodifiziertes Basispolymer erhältlich durch Polymerisation von Monomeren auf ein mit polymerisierbaren Doppelbindungen derivatisiertes Polymer nach Anspruch 1.
- 3. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aufpolymerisierte Polymer Acrylsäure als Monomereinheiten enthält.
- 4. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aufpolymerisierte Polymer Monomereinheiten der Formel II,

-[CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - CR<sup>3</sup>]-  

$$O = C - O - (CH2)n - CH - CH - R4$$

worin

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,

R<sup>4</sup> H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen und

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5

bedeuten, enthält.

5. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aufpolymerisierte Polymer Monomereinheiten der Formel V,

-[CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - CR<sup>3</sup>]-  

$$O = C - O - (CH2)n - CH - CH - R4$$
 $V$ 

worin

 $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,  $R^4$  H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder Aryl mit 6-12 C-Atomen, n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5,

ein Rest Y einen Rest der Formel VI und der andere Rest Y OH

-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 
$$N$$
  $R^7$   $R^8$   $VI$ 

und

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1-5 C-Atomen bedeuten.

6. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aufpolymerisierte Polymer Monomereinheiten der Formel III,

-[
$$CR^1R^2$$
 -  $CR^3$ ]-  
| III  
| O = C - N  $R^5R^6$ 



worin

R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H oder CH3,

R<sup>5</sup> H, mit -COOH, mit -SO<sub>3</sub>H oder mit -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder mit -COOH -SO<sub>3</sub>H oder mit -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Aryl mit 6-12 C-Atomen.

R<sup>6</sup> mit -COOH, mit mit -SO<sub>3</sub>H oder mit -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Alkyl mit 1-5 C-Atomen oder mit 5 -COOH -SO₃H oder mit -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> substituiertes Aryl mit 6-12 C-Atomen, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> so abgestimmt sind, daß entweder beide Reste sauer oder basisch oder einer der Reste neutral ist, und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen bedeuten, enthält.

7. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aufpolymerisierte 10 Polymer Monomereinheiten der Formel IV.

Poly....

-[ $CR^1R^2 - CR^3$ ]- $O = C - O - (CH_2)_n - CH - CH - R^4$  X X15 IV

worin

R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H oder CH3,

R<sup>4</sup> H, Alkyl mit 1 – 5 C-Atomen oder Aryl mit 6 – 12 C-Atomen,

n eine ganzen Zahl zwischen 1 und 5, ein Rest X einen Separationseffektor, sowie der andere Rest X OH bedeuten, enthält.

8. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Separationseffektor eine ionische Gruppe, ausgewählt aus  $-PO_4H_2$ ,  $-NR^7R^8$  oder  $-N+R^7R^8R^9$  darstellt, worin R7 und R8 unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1-5 C-Atomen und

R<sup>9</sup> Alkyl mit 1-5 C-Atomen mit der Maßgabe, daß, wenn  $X = -N + R^7 R^8 R^9$ ,  $R^7$  und  $R^8$  nicht H sein können, bedeutet.

9. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Separationseffektor eine hydrophobe Gruppierung -OR10 oder -NHR10, wobei

R<sup>10</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylaryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-Arylalkyl bedeuten, und wobei diese Reste auch mit Nitril oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy derivatisiert sein können, und wobei auch eine oder mehrere 35 nicht benachbarte CH2-Gruppen durch NH oder O oder auch eine oder mehrere CH Gruppen durch N ersetzt sein können. bedeutet.

10. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Separationseffektor eine Metallchelat-Affinitätsgruppe darstellt.

11. Polymermodifiziertes Basispolymer nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Separationseffektor einen thiophilen Rest darstellt.

12. Affinitätsträger herstellbar aus einem polymermodifiziertem Basispolymer nach einem der Ansprüche 2, 3, 4, 5 oder 8.

13. Immobilisiertes Enzym herstellbar aus einem polymermodifiziertem Basispolymer nach einem der 45 Ansprüche 2, 3, 4, 5 oder 8.

14. Formkörper im wesentlichen bestehend aus einem polymermodifiziertem Basispolymer nach einem der Ansprüche 2 bis 11.

15. Formkörper, an dem ein Affinitätsligand oder ein Enzym immobilisiert ist, herstellbar aus einem polymermodifiziertem Basispolymer nach einem der Ansprüche 2, 3, 4, 5 oder 8.

20

25

- Leerseite -